

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-298417

(43)Date of publication of application : 10.11.1998

(51)Int.Cl.

C08L 69/00

C08K 5/521

C08L 25/04

C08L 53/02

C08L 71/12

(21)Application number : 09-104054

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 08.04.1997

(72)Inventor : NISHIHARA HAJIME

(30)Priority

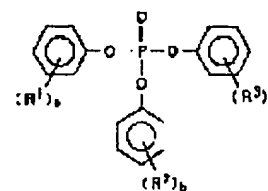
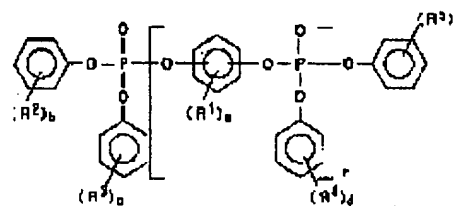
Priority number : 09 60070 Priority date : 28.02.1997 Priority country : JP

(54) FLAME-RETARDANT POLYCARBONATE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polycarbonate resin composition having a high flowability and giving moldings having a high impact strength and excellent flame retardancy by mixing a resin component comprising a styrene resin and an aromatic polycarbonate with a fame retardant (mixture) having a specified structure.

SOLUTION: This combustion comprises 100 pts.wt. resin component comprising 5-95 pts.wt. styrene resin and 95-5 pts.wt. aromatic polycarbonate and 1-100 pts.wt. flame retardant of formula I (wherein a, b, c, d and e are each an integer of 0-3, provided they can not be 0 simultaneously; R1 to R5 are each a 1-10C hydrocarbon group; and n is an integer of 1-3) or a mixture thereof with a flame retardant of formula II (wherein a, b and c are each an integer of 1-3; R1 to R3 are each hydrogen or a 1-30C hydrocarbon group, provided that the total number of carbon atoms of R1 to R3 is 12-30 on the average per compound). If necessary, the composition may further contain a compatibilizer such as a copolymer comprising an aromatic vinyl monomer and a comonomer.



II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-298417

(43) 公開日 平成10年(1998)11月10日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
C 0 8 L 69/00		C 0 8 L 69/00
C 0 8 K 5/521		C 0 8 K 5/521
C 0 8 L 25/04		C 0 8 L 25/04
53/02		53/02
71/12		71/12
審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 22 頁)		

(21) 出願番号 特願平9-104054

(22) 出願日 平成9年(1997)4月8日

(31) 優先権主張番号 特願平9-60070

(32) 優先日 平9(1997)2月28日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 西原 一

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

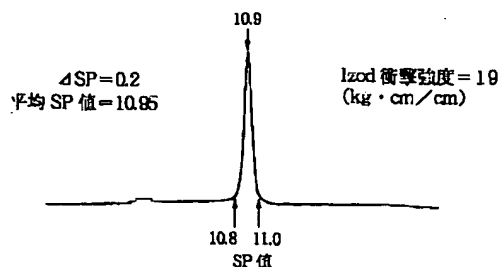
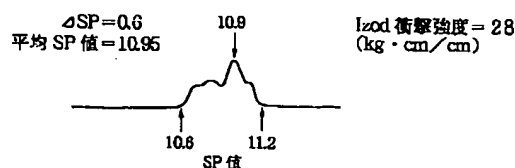
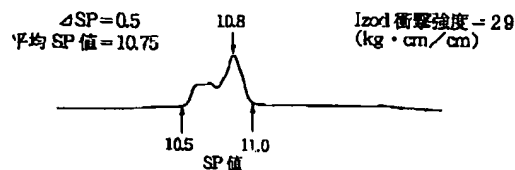
(74) 代理人 弁理士 清水 猛 (外3名)

(54) 【発明の名称】 難燃性ポリカーボネート系樹脂組成物

(57) 【要約】

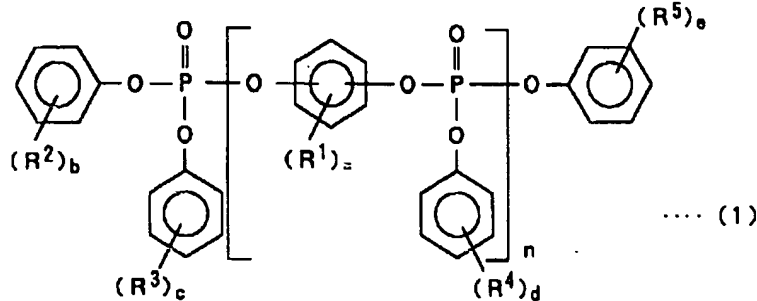
【課題】 長期間連続成形を行なってもモールドディボジットが著しく少なく、かつ難燃性、耐衝撃性、耐熱性、及び流動性が優れている難燃性ポリカーボネート系樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (A) スチレン系樹脂5～95重量部、(B) 芳香族系ポリカーボネート 95～5重量部からなる樹脂成分100重量部及び、(C) 特定の式で示される難燃剤またはそれと特定の式で示される難燃剤混合物1～100重量部からなる難燃性ポリカーボネート系樹脂組成物、及び必要に応じて特定の(D) 相溶化剤または(E) ポリフェニレンエーテルを含有する難燃性ポリカーボネート系樹脂組成物。



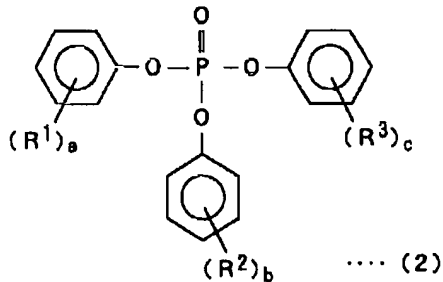
【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) スチレン系樹脂5～95重量部、
(B) 芳香族系ポリカーボネート95～5重量部からなる樹脂成分100重量部、及び(C) 下記式(1)で示



(式中、a、b、c、d、eは0～3でかつそれらが同時に0ではない整数であり、R¹～R⁵は炭素数が1～10の炭化水素であり、nは1～3の整数を表す。)

【化2】



(式中、a、b、cは1～3の整数であり、R¹、R²、R³は水素または炭素数が1～30の炭化水素基であり、化合物全体として、置換基R¹、R²、R³の炭素数の合計が平均12～30である。ここで、異なった置換基を有する複数の芳香族リン酸エステルからなる場合には、上記難燃剤の置換基R¹、R²、R³の炭素数の合計は、数平均で表し、上記難燃剤中の各芳香族リン酸エステル成分の重量分率と各成分の置換基の炭素数の合計との積の和である。)

【請求項2】 式(1)のaが0であり、b、c、d、eが2であり、かつR²～R⁵が2、6-位に置換されている式(1)で示される難燃剤である請求項1記載の難燃性ポリカーボネート系樹脂組成物。

【請求項3】 (A) (B) からなる樹脂成分100重量部を基準にして、更に(D) 相溶化剤として、(a) 芳香族ビニル単量体及び芳香族ビニル単量体と共重合可能な単量体からなる共重合体、及び(b) ガラス転移温度(Tg)が-30℃以下のゴム状重合体と、それにグラフトされた芳香族ビニル単量体(M1)及び芳香族ビニル単量体(M1)と共重合可能な単量体(M2)とからなるグラフト共重合体より選ばれる少なくとも一種の相溶化剤であり、上記単量体(M1)と(M2)はそれぞれその単独重合体であってもよく及び/又は互に共重合していてもよい、を包含してなり、上記(D)成分としての該共重合体が、それを構成する単量体成分の比率

される難燃剤または式(1)及び下記式(2)で示される難燃剤混合物1～100重量部からなる難燃性ポリカーボネート系樹脂組成物。

【化1】

に関して不均一な分布を有し、それによって該共重合体は溶解性パラメーター(SP)値の異なる共重合体分子からなり、最大のSP値を有する共重合体分子と最小のSP値を有する共重合体分子との間のSP値差が0.3～1.0[(cal/cm³)¹/²]であり、かつ該共重合体の平均SP値が10.6～11.0[(cal/cm³)¹/²]である相溶化剤0.1～50重量部を含有する請求項1または2記載の難燃性ポリカーボネート系樹脂組成物。

【請求項4】 (A) (B) からなる樹脂成分100重量部を基準にして、更に(E) ポリフェニレンエーテル1～100重量部を含有する請求項1～3記載の難燃性ポリカーボネート系樹脂組成物。

【請求項5】 上記(D) 相溶化剤中の芳香族ビニル単量体と共重合可能な単量体が、不飽和ニトリル単量体、アクリル酸エステル単量体、メタクリル酸エステル単量体、アクリル酸単量体、メタクリル酸単量体、α、β-不飽和カルボン酸無水物単量体及びマレイミド系単量体よりなる群から選ばれる少なくとも一種の単量体である請求項1～4記載の難燃性ポリカーボネート系樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は難燃性ポリカーボネート系樹脂組成物に関する。更に詳しくは、長期間連続成形を行なってもモールドディボジットが著しく少なく、かつ難燃性、耐衝撃性、耐熱性、及び流動性が優れている難燃性ポリカーボネート系樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリカーボネートにゴム変性スチレン系樹脂を配合したポリカーボネート系樹脂組成物は、耐熱性に優れることに加え、耐衝撃性に優れていることから、自動車部品、家電部品、OA機器部品を始めとする多岐の分野で使用されるに至っている。しかし、耐衝撃性に優れるポリカーボネート系樹脂組成物は熔融流動性に劣るという欠点があり、更に高い耐衝撃性と熔融流動

性の両方を同時に達成することができないという問題があった。また一方では、近年火災に対する安全性の要求がとみにクローズアップされ、家電製品、OA機器部品の難燃性を一段と向上させる技術開発が強く望まれている。

【0003】ポリカーボネート系樹脂の難燃化の従来技術として、例えば、ポリカーボネート、ABS樹脂、有機リン化合物及びテトラフルオロエチレン重合体からなる樹脂組成物（特開平2-32154号公報）、ポリカーボネート、ABS樹脂及び縮合リン酸エステルからなる樹脂組成物（特開平2-115262号公報）（米国特許第5,204,394号明細書に対応）、ポリカーボネート50～90重量%、ポリフェニレンエーテル3～25重量%、ABS樹脂、スチレン系樹脂を必須成分とし、必要に応じて有機リン化合物、ポリテトラフルオロエチレンを配合した樹脂組成物（ドイツ特許公開4200247号公報）などが知られている。しかしながら、上記の公報の樹脂組成物は熔融流動性と衝撃強度が低いだけでなく、難燃性も必ずしも充分でなく、工業的用途が制限されている。

【0004】また、難燃剤として通常の有機リン化合物を用いる場合には、成形時にいわゆるモールドディポジットが発生するために生産性を低下させたり、金型汚染物が成形品に転写しストレスクラックを引き起こすという問題があり、工業的使用が狭められる。

【0005】低揮発性難燃剤として、オルト位置換の芳香族ジホスフェートが知られている。例えば、ポリアミド、ポリカーボネートとポリホスフェートからなる難燃性樹脂組成物（特公平2-18336号公報）、フェニレンビス（2,6-ジアルキルホスフェート）等の芳香族ジホスフェートの製造方法と用途（特開平5-1079号公報）、ポリカーボネートと1,4-フェニレンビス（2,6-ジアルキルホスフェート）からなる組成物（米国特許第5122556号明細書）、ポリカーボネート、ABS樹脂、フェニレンビス（2,6-ジアルキルホスフェート）または必要に応じてテトラフルオロエチレンを配合した組成物（特開平8-157706号公報、特開平8-12868号公報、欧州特許682081号公報、特開平7-11119号公報）、及びポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、フェニレンビス（2,6-ジアルキルホスフェート）からなる組成物（特開平7-188544号公報）が開示されている。上記の公報の難燃性樹脂組成物は低揮発性であるものの、使用されているスチレン系樹脂に不飽和ニトリルが含まれているために熔融流動性が劣る。

【0006】近年、かかる分野で使用されるポリカーボネート系樹脂組成物に対して、薄肉成形品の製造に用いたり成形サイクルを短縮することが求められ、高い耐衝撃性を保持しながら熔融流動性を改良する要求が高まっている。ポリカーボネート系樹脂組成物の熔融流動性を

改良する従来技術として、ABS樹脂（アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合樹脂）又はMBS樹脂（メタクリル酸メチル/ブタジエン/スチレン共重合樹脂）を添加する技術（特公昭38-15225号公報）、ポリスチレンまたはゴム変性ポリスチレンを添加する技術（特公昭43-6295号公報）等が知られている。しかしながら、前者のABS樹脂、MBS樹脂を添加する技術により、衝撃強度は飛躍的に向上するが、熔融流動性の改良は充分ではない。一方、後者のポリスチレン、ゴム変性ポリスチレンを添加する技術により、熔融流動性は向上するが、衝撃強度が著しく低下して工業的使用が狭められている。

【0007】WO 80/00027号公報には、ポリカーボネートとポリスチレンとMBS樹脂（メチルメタクリレート/ブタジエン/スチレン共重合体樹脂）とからなる樹脂組成物が開示されている。しかし、上記公報の樹脂組成物は、熔融流動性に優れるが衝撃強度が著しく劣っている。また、本発明の難燃化組成により卓越した難燃性が発現することは開示されていない。

【0008】特開平2-228353号公報（EP-379039号に対応）は、エチレン性不飽和ニトリルとオレフィン性エラストマーとスチレンからなる耐衝撃性スチレンコポリマーと、芳香族ポリカーボネートとの相溶性の向上のために、エラストマー性コア-シェル型の相溶化剤を配合した樹脂組成物を開示している。しかし、上記公報の樹脂組成物は、熔融流動性と衝撃強度の両方が低いので、実用上多くの問題点を抱えている。このように、高い熔融流動性と高い衝撃強度と難燃性をも兼ね備えた難燃性ポリカーボネート系樹脂組成物は従来知られておらず、そのような組成物の開発が強く望まれていた。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような現状に鑑み、上記のような問題点のない、即ち高い流動性、衝撃強度、難燃性の優れた難燃性ポリカーボネート系樹脂組成物の提供を目的とするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、流動性、衝撃強度、難燃性の向上を鋭意検討した結果、スチレン系樹脂と芳香族ポリカーボネートに対して、特定の相溶化剤と特定の難燃剤を配合することにより、驚くべきことに、流動性、難燃性を保持しつつ、芳香族ポリカーボネートの衝撃強度を飛躍的に向上させることが可能になることを見出し、本発明に到達した。

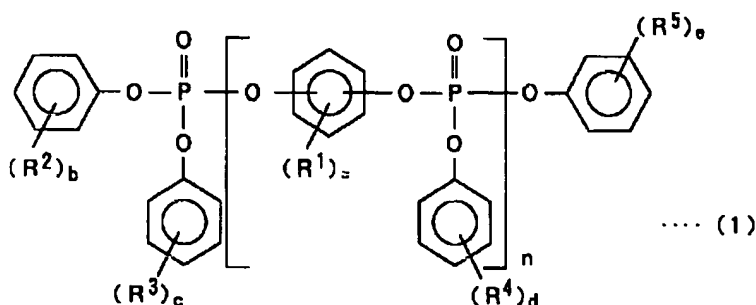
【0011】即ち、本発明は、（A）スチレン系樹脂5～95重量部、（B）芳香族系ポリカーボネート95～5重量部からなる樹脂成分100重量部及び、（C）下記式（1）で示される難燃剤または（1）及び下記（2）で示される難燃剤混合物1～100重量部からなる難燃性ポリカーボネート系樹脂組成物であり、更に

(D) 相溶化剤として、(a) 芳香族ビニル単量体及び芳香族ビニル単量体と共重合可能な単量体からなる共重合体、及び(b) ガラス転移温度(T_g)が-30℃以下のゴム状重合体と、それにグラフトされた芳香族ビニル単量体(M1)及び芳香族ビニル単量体(M1)と共重合可能な単量体(M2)とからなるグラフト共重合体より選ばれる少なくとも一種の相溶化剤であり、上記単量体(M1)と(M2)はそれぞれその単独重合体であってもよく及び/又は互に共重合していてもよい、を包含してなり、上記(D)成分としての該共重合体が、それを構成する単量体成分の比率に関して不均一な分布を有し、それによって該共重合体は溶解性パラメーター

(SP)値の異なる共重合体分子からなり、最大のSP値を有する共重合体分子と最小のSP値を有する共重合体分子との間のSP値差が0.3~1.0[(cal/cm³)^{1/2}]であり、かつ該共重合体の平均SP値が10.6~11.0[(cal/cm³)^{1/2}]である相溶化剤0.1~50重量部を含有する難燃性ポリカーボネート系樹脂組成物であり、そして、更に(E)ポリフェニレンエーテル1~100重量部を含有する難燃性ポリカーボネート系樹脂組成物を提供するものである。

【0012】

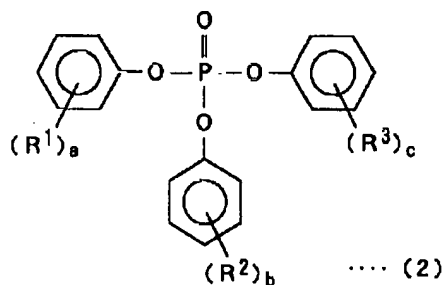
【化3】



(式中、a、b、c、d、eは0~3で、かつa、b、c、d、eが同時に0ではない整数であり、R¹~R⁵は炭素数が1~10の炭化水素基であり、nは1~3の整数を表す。)

【0013】

【化4】



(式中、a、b、cは1~3の整数であり、R¹、R²、R³は水素または炭素数が1~30の炭化水素基であり、化合物全体として、置換基R¹、R²、R³の炭素数の合計が平均12~30である。ここで、異なる置換基を有する複数の芳香族リン酸エステルからなる場合には、上記難燃剤の置換基R¹、R²、R³の炭素数の合計は、数平均で表し、上記難燃剤中の各芳香族リン酸エステル成分の重量分率と各成分の置換基の炭素数の合計との積の和である。)

【0014】以下、本発明を詳しく説明する。本発明の難燃性ポリカーボネート系樹脂組成物は、(A)スチレン系樹脂、(B)芳香族系ポリカーボネート、(C)特定の難燃剤、及び必要に応じて(D)相溶化剤及び(E)ポリフェニレンエーテルを含有する。上記(A)成分は、(B)成分と共に本発明の樹脂組成物の主成分

をなし、成形品の強度保持の役割を担うための成分であり、流動性を向上させるための成分でもある。(B)成分は、(A)成分のさらなる衝撃強度と難燃性を向上させるための成分である。(C)成分は、(A)成分と(B)成分に対して難燃性を付与するための成分である。(D)成分は、(A)成分と(B)成分とを相溶化させるための成分である。そして、(E)成分は、耐熱性を付与するための成分であり、また、燃焼時成形体表面に炭化被膜を形成して難燃性を付与するための成分である。

【0015】本発明の難燃性ポリカーボネート系樹脂組成物において用いられる(C)難燃剤は、前記式(1)で示される芳香族リン酸エステル縮合体を必須成分とし、必要に応じて、前記式(2)で示される芳香族リン酸エステル単量体を含有した難燃剤混合物であることが重要である。上記難燃剤混合物中の式(2)の量は、1~99重量%が好ましく、更に好ましくは10~60重量%、最も好ましくは10~40重量%である。

【0016】前記式(1)で表される特定の構造の芳香族リン酸エステル縮合体は、300℃以下の加工温度では不揮発であり、加工時にモールドデポジットが発生するという問題はない。また、式(1)の芳香族リン酸エステル縮合体は、単官能フェノールとのリン酸エステル結合部分と、二官能フェノールによって芳香族リン酸エステルが縮合した結合部分とからなる。芳香族リン酸エステル縮合体の縮合部分(二官能フェノール由来)は、置換または無置換のフェニレン基であることが必須である。ベンゼン環に二つのリン酸エステルが置換されることにより結合エネルギーが低下し、400~450℃の

燃焼時に容易に分解し難燃化を促進する。もしフェニレンの代わりにジフェニル基、イソプロピルジフェニル基である場合は、エステル部分の結合が強いために燃焼時の分解性が劣り、難燃性が低下する。そして、上記単官能フェノールは、2, 6-位にアルキル基が置換されていることが好ましい。一般に縮合部分が置換または無置換のフェニレン基の場合には、比較的耐加水分解性が低い、2, 6-位に炭化水素基、特にアルキル基が置換されることにより耐加水分解性が飛躍的に向上するだけでなく、(A) (B) 両樹脂の相溶化剤として作用し、衝撃強度を向上させる。この事実は従来の知見から予想できないことである。

【0017】そして、前記式(2)の芳香族リン酸エステル単量体は、燃焼初期に効率良く気化するために、難燃化効率を向上させ、かつ特定の置換基を有しているために、加工時にモールドデポジットが発生するという問題はない。そのような効果を発現させるためには、置換基 R^1 、 R^2 、 R^3 は水素または炭素数が1~30の炭化水素基であり、化合物全体として、置換基 R^1 、 R^2 、 R^3 の炭素数合計の数平均が12~30であることが好ましい。上記炭素数合計の数平均が12未満では、難燃性は優れているが、高温成形時に揮発し、一方、30を越えると難燃性が低下することを見出した。

【0018】次いで、上記の特定の相溶化剤(D)を用いることにより更に一層衝撃強度が向上する。上記の相溶化剤(D)として有用な共重合体の一つの例として、特定の共重合体を構成する単量体成分の比率に関して不均一な分布(以下、「共重合組成分布」と称す)を有するアクリロニトリル-スチレン共重合体(AS樹脂)がある。ところが、従来のAS樹脂は、共重合組成は均一であり、共重合組成分布を有さない。その理由としては、特開昭51-119789号公報によると、「重合組成の不均一化は、得られるポリマーの機械的性質や安定性を阻害するばかりか、樹脂に着色を与える原因となる」ということが挙げられている。このように市販のAS樹脂は共重合組成は均一であり、本発明で定義される(D)成分とは異なる。このような市販のAS樹脂を、本発明において用いられる芳香族ポリカーボネートとゴム変性スチレン樹脂の相溶化剤(D)として用いても、高い衝撃強度と優れた熔融流動性の両方を同時に達成することができない。

【0019】一方、前述のように、芳香族ポリカーボネートとABS樹脂を用いることにより、高い衝撃強度を達成している従来技術があるが、これに対して更に特定の組成と共重合組成分布を有するAS樹脂などの、本発明において用いる(D)成分を配合しても、衝撃強度の向上はない。即ち、ゴム変性スチレン系樹脂として、アクリロニトリルなど不飽和ニトリルを共重合したスチレン系樹脂を含むものは、特定の組成と組成分布を有するAS樹脂などの、本発明において用いる(D)成分によ

る衝撃強度の向上効果はない。本発明において用いる相溶化剤(D)は本発明に用いる(A)芳香族ポリカーボネートと(B)スチレン系樹脂(スチレン樹脂のマトリックス及びその中に分散したゴム粒子よりなり、該スチレン樹脂は不飽和ニトリル単量体含有しないゴム変性スチレン樹脂)とを含有する組成系に対してのみ有効である。これは従来の知識では予想されない事実である。

【0020】また、本発明においては、上記(D)成分としての該共重合体が、それを構成する単量体成分の比率に関して不均一な分布を有し、それによって該共重合体は溶解性パラメーター(SP)値の異なる共重合体分子からなり、最大のSP値を有する共重合体分子と最小のSP値を有する共重合体分子との間のSP値差(ΔSP 値)が $0.3 \sim 1.0 [(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}]$ であり、かつ該共重合体の平均SP値が $10.6 \sim 11.0 [(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}]$ であることが必須であり、好ましくは $10.6 \sim 10.9$ 、更に好ましくは $10.7 \sim 10.8$ の範囲である。

【0021】 ΔSP 値が $0.3 \sim 1.0 [(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}]$ の範囲外であると、高い耐衝撃強度が得られない。 ΔSP 値は、好ましくは $0.3 \sim 0.8 [(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}]$ 、さらに好ましくは $0.4 \sim 0.6 [(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}]$ である。(D)成分の平均SP値が10.6未満では、(B)成分との相溶性が低下し、一方、その平均SP値が11.0を越えると、

(A)成分との相溶性が低下する。(B)成分のSP値は(A)成分のSP値よりも高い。このように(B)成分と(A)成分のSP値が異なっていると、その間の相溶性が低下するが、相溶化剤(D)のSP値には分布が存在するので、相溶化剤の最大のSP値を有する共重合体分子が(B)成分と相溶し、一方最小のSP値を有する共重合体分子が(A)成分と相溶し、その結果として、(B)成分と(A)成分が相溶化することを見出し、本発明を完成した。

【0022】本発明において前記(A)成分として使用するスチレン系樹脂はゴム変性スチレン系樹脂であり、所望ならばゴム非変性スチレン系樹脂を配合してもよい。一般的に、ゴム量が多いと衝撃強度は高いが剛性が下がる傾向があるので、剛性を高めることが望ましい。上記のように、ゴム変性スチレン樹脂(A)は、スチレン樹脂のマトリックス及びその中に分散したゴム粒子よりなり、該スチレン樹脂は不飽和ニトリル単量体含有しないゴム変性スチレン樹脂である。ゴム変性スチレン樹脂(A)は、ゴム状重合体の存在下に芳香族ビニル単量体(スチレン単量体)及び所望ならばこれと共重合可能なビニル単量体を加えて、単量体(又はその混合物)を公知の塊状重合法、塊状懸濁重合法、溶液重合法、または乳化重合法により、ゴム状重合体にグラフト重合することにより得ることができる。尚、スチレン単量体と共重合可能なビニル単量体としては、不飽和ニトリル単

量体を用いることはできない。

【0023】ゴム変性スチレン樹脂(A)としては、いわゆる耐衝撃性ポリスチレン(ハイインパクトポリスチレン)(以下、HIPSと略称する)が特に好ましい。上記ゴム状重合体は、ガラス転移温度(T_g)が-30℃以下であることが好ましい。ゴム状重合体のガラス転移温度が-30℃を越えると耐衝撃性の向上が十分でない場合がある。このようなゴム状重合体の例としては、ポリブタジエン、ポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリ(アクリロニトリル-ブタジエン)等のジエン系ゴム及び上記ジエンゴムを水素添加した飽和ゴム、イソプレンゴム、クロロプレンゴム、ポリアクリル酸ブチル等のアクリル系ゴム及びエチレン-プロピレン-ジエンモノマー三元共重合体(E₂PD₁M)等を挙げることができる。特にジエン系ゴムが好ましい。

【0024】上記ゴム状重合体の存在下に重合させるゴム状重合体にグラフト重合可能な芳香族ビニル単量体(スチレン単量体)の好ましい例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-クロロスチレン、p-ブロモスチレン、2,4,5-トリブロモスチレン等を挙げることができる。スチレンが最も好ましいが、スチレンと上記他の芳香族ビニル単量体を組み合わせてもよい。

【0025】ゴム変性スチレン樹脂(A)におけるゴム状重合体(ゴム粒子)の量比は、好ましくは5~80重量%、特に好ましくは10~50重量%の範囲である。この範囲内では樹脂組成物の耐衝撃性と剛性のバランスが良好である。また、ゴム変性スチレン重合体のゴム粒子の直径は0.1~5.0 μ mが好ましく、特に1.0~2.0 μ mの範囲が更に好適である。ゴム粒子の粒子径が上記範囲内にあると特に耐衝撃性が向上する。ゴム変性スチレン樹脂(A)は、分子量の尺度であるトルエン可溶分の還元粘度 η_{sp}/c (0.5g/dl、トルエン溶液、30℃測定)が、0.30~1.00dl/gの範囲にあることが好ましく、0.50~0.80dl/gの範囲にあることがより好ましい。

【0026】ゴム変性スチレン樹脂の製造方法としては、特に、ゴム状重合体、単量体(又は単量体混合物)、及び重合溶媒よりなる均一な重合原液を攪はん機付き連続多段式塊状重合反応機に供給し、連続的に重合し、脱揮する塊状重合法が好ましい。塊状重合法によりゴム変性スチレン重合体を製造する場合に、還元粘度 η_{sp}/c

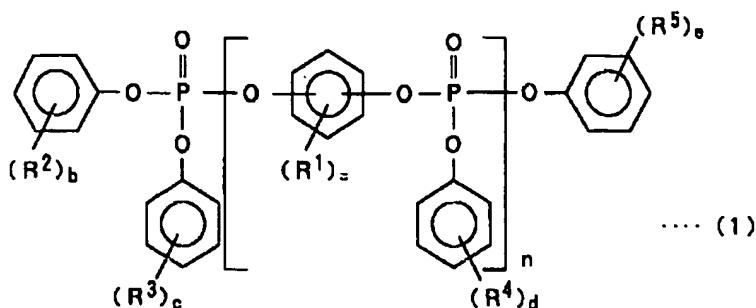
sp/cの制御は、重合温度、開始剤種と量、溶剤、及び連鎖移動剤量により行なうことができる。又、単量体混合物を用いる場合、共重合組成の制御は仕込み単量体組成により行なうことができる。そして、ゴム粒子径の制御は攪はん回転数で行なうことができる。即ち、小粒子化は回転数を上げ、大粒子化は回転数を下げることにより達成できる。

【0027】本発明において前記(B)成分として使用する芳香族ポリカーボネートは、芳香族ホモポリカーボネートと芳香族コポリカーボネートより選ばれる。製造方法としては、2官能フェノール系化合物に苛性アルカリ及び溶剤の存在下でホスゲンを吹き込むホスゲン法、あるいは、例えば、二官能フェノール系化合物と炭酸ジエチルとを触媒の存在下でエステル交換させるエステル交換法を挙げることができる。該芳香族ポリカーボネートは粘度平均分子量が1万~10万の範囲が好適である。ここで、上記2官能フェノール系化合物としては、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジフェニル)ブタン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジプロピルフェニル)プロパン、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1-フェニル-1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン等が挙げられ、特に2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン〔ビスフェノールA〕が好ましい。本発明において2官能フェノール系化合物は単独で用いてもよいし、あるいはそれらを併用してもよい。

【0028】本発明における(A)及び(B)からなる樹脂成分100重量部中の比率は、(B)が5~95重量部であり、好ましくは10~80重量部、更に好ましくは、20~70重量部であり、最も好ましくは、30~60重量部である。本発明において、前記(C)難燃剤は下記式(1)で示される芳香族リン酸エステル縮合体を必須成分とし、必要に応じて、下記式(2)で示される芳香族リン酸エステル単量体を配合した難燃剤混合物である。

【0029】

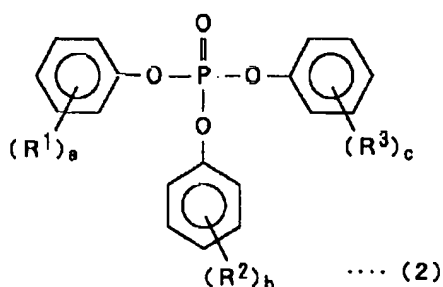
【化5】



(式中、a、b、c、d、eは0～3でかつそれらが同時に0ではない整数であり、R¹～R⁵は炭素数が1～10の炭化水素であり、nは1～3の整数を表す。)

【0030】

【化6】



(式中、a、b、cは1～3の整数であり、R¹、R²、R³は水素または炭素数が1～30の炭化水素基であり、化合物全体として、置換基R¹、R²、R³の炭素数の合計が平均12～30である。ここで、異なる置換基を有する複数の芳香族リン酸エステルからなる場合には、上記難燃剤の置換基R¹、R²、R³の炭素数の合計は、数平均で表し、上記難燃剤中の各芳香族リン酸エステル成分の重量分率と各成分の置換基の炭素数の合計との積の和である。)

【0031】上記式(1)で示される芳香族リン酸エステル縮合体の中でもaが0であり、b、c、d、eが2であり、かつR²～R⁵が2、6一位に置換されている難燃剤が好ましく、具体的には1，3-フェニレンビス(ジ2，6-ジメチルフェニルフォスフェート)または1，4-フェニレンビス(ジ2，6-ジメチルフェニルフォスフェート)である。このような式(1)で示される芳香族リン酸エステル縮合体は、特開平5-1079号公報等に開示された公知の方法により製造することができる。例えば、2，6一位に置換された単官能フェノールとオキシハロゲン化リンとルイス酸触媒の存在下で反応させ、ジアリールホスホロハライドを得、次いでこれと二官能フェノールをルイス酸触媒の存在下で反応する方法がある。

【0032】ここで、特に式(1)がアルミニウム、マグネシウム、ナトリウム、アンチモンから選ばれる金属原子を1～1000ppm含有することが好ましい。その結果、耐加水分解性、耐熱変色性を保持しつつ、卓越した難燃性が発現することが判明した。アルミニウム、

マグネシウム、ナトリウム、アンチモンは、上記芳香族リン酸エステル縮合体の製造において用いられる触媒由来の金属原子である。上記製造法により得られた未精製の芳香族リン酸エステル縮合体は、水洗、蒸留または液体クロマトグラフィーによる分取分別等により精製する。その際、精製の程度を変更することにより上記金属の総原子重量を制御することができる。本発明において、式(2)で示される芳香族リン酸エステル単量体の中でも、置換基R¹、R²、R³の炭素数合計の数平均は、15～30が好ましく、さらには20～30が好ましく、25～30が最も好ましい。

【0033】具体的な置換基としては、ノニル基、トブチル基等のブチル基、トアミル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、オクタドデシル基等が挙げられ、一つまたは複数の置換基が一つの芳香環にオルト、メタ、パラの何れの位置にも置換することができるが、パラ置換体が好ましい。一つのリン酸エステル単量体に置換するアルキル基の炭素数の合計が12～30の範囲にあることが必須であり、長鎖アルキル基が一つだけ置換した芳香環を一つだけ有するリン酸エステル単量体よりも、アルキル基が一つだけ置換した芳香環が複数個有するリン酸エステル単量体の方が耐熱性及び耐水性が優れている。

【0034】本発明において、式(2)の中でも、特にR¹、R²、R³の少なくとも1つはノニル基であるリン酸エステル単量体が好ましく、特にトリス(ノニルフェニル)フォスフェートを主体に〔ビス(ノニルフェニル)フェニルフォスフェート〕を含有したリン酸エステル単量体が最も好ましい。また、耐揮発性の観点から、置換基の炭素数の合計が本発明の要件を満たす必要があるが、置換基の炭素数の合計が12未満のものの割合が20重量%以下である場合には、さらに優れた耐揮発性が発現する。

【0035】そして、耐光性の観点からは、置換基R¹、R²、R³はアリール基でなく、アルキル基の場合でも、アルキル基は枝分かれが少ない方が好ましく、特に直鎖または枝分かれが1箇所アルキル基が特に好ましい。同じ枝分かれが1箇所でも炭素数が5以下のア

ルキル基の耐光性が悪く、イソプロピル基を有するリン酸エステル単量体の耐光性は極めて悪い。

【0036】次に、式(2)の芳香族リン酸エステルの1つの芳香環に置換する置換基の数は1つが好ましい。1つの芳香環に複数個の置換基が置換した芳香族リン酸エステル単量体の粘度は高くその粘度は置換基数と共に上昇する。芳香族リン酸エステル単量体の粘度が高くなると、取り扱い上の問題だけでなく、高粘度のために精製が困難となり前述の不純物が残存することにより、耐光性、耐熱変色性が低下する。

【0037】本発明において、式(2)の中でも最も好ましい芳香族リン酸エステル単量体の組み合わせは、ビス(ノニルフェニル)フェニルフォスフェート(BNPP)、トリス(ノニルフェニル)フォスフェート(TNPP)からなり、置換基 R^1 、 R^2 、 R^3 の炭素数合計の数平均が12~30であり、好ましくは20~30であり、さらに好ましくは26~30であり、26~27が最も好ましい。前記(2)の芳香族リン酸エステル単量体は、特開平1-95149号公報、特開平3-294284号公報等に開示された公知の方法により製造することができる。例えば、アルキルフェノールとオキシ塩化リンと触媒の無水塩化アルミニウムを加熱下に反応する方法、または亜リン酸トリエステルを酸素で酸化して、対応する芳香族リン酸エステルに転換する方法がある。

【0038】本発明における前記(C)の量は、(A)(B)からなる樹脂成分100重量部に対して、好ましくは1~100重量部、更に好ましくは、1~30重量部であり、最も好ましくは、5~20重量部である。本発明で(D)成分として用いる相溶化剤は、(a)芳香族ビニル単量体及び芳香族ビニル単量体と共重合可能な単量体からなる共重合体、及び(b)ガラス転移温度(T_g)が -30°C 以下のゴム状重合体と、それにグラフトされた芳香族ビニル単量体(M1)及び芳香族ビニル単量体(M1)と共重合可能な単量体(M2)とからなるグラフト共重合体より選ばれる少なくとも一種の相溶化剤である。芳香族ビニル単量体と共重合可能な単量体としては、例えば、不飽和ニトリル単量体、アクリル酸エステル単量体、メタクリル酸エステル単量体、アクリル酸単量体、メタクリル酸単量体、 α 、 β -不飽和カルボン酸無水物単量体及びマレイミド系単量体より選ばれる一種または二種以上の単量体を挙げることができる。

【0039】上記相溶化剤(D)の共重合体(a)は、好ましくは98~50重量%、更に好ましくは97~75重量%、最も好ましくは97~88重量%の芳香族ビニル単量体と、好ましくは2~50重量%、更に好ましくは3~25重量%、最も好ましくは3~12重量%の、該芳香族ビニル単量体と共重合可能な単量体とからなる共重合体である。上記の芳香族ビニル単量体として

は(A)成分の説明において示したのと同じ芳香族ビニル単量体を用いることができる。また、芳香族ビニル単量体と共重合可能な単量体である不飽和ニトリル単量体の具体例としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等を挙げることができ、アクリル酸エステル単量体の具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル等の炭素数が1~8のアルキル基を有するアクリル酸エステルであり、メタクリル酸エステル単量体の具体例としては、メタクリル酸メチル等の炭素数が1~8のアルキル基を有するメタクリル酸エステルを挙げることができ、 α 、 β -不飽和カルボン酸無水物単量体の具体例としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸等を挙げることができ、マレイミド系単量体の具体例としては、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-フェニルマレイミド等を挙げることができる。中でも、芳香族ビニル単量体と共重合可能な単量体としては、アクリロニトリルが最も好ましい。

【0040】本発明で相溶化剤(D)として用いる前記共重合体(a)と(b)の分子量の指標である溶液粘度(共重合体10重量%のメチルエチルケトン溶液、測定温度 25°C)は、2~10cP(センチポアズ)であることが好ましい。溶液粘度が2cP未満では衝撃強度が低下し、一方、10cPを越えると溶融流動性が低下する。

【0041】本発明で相溶化剤(D)として用いる共重合体(a)は、通常の溶液重合、塊状重合、懸濁重合、乳化重合等の方法により製造することができる。共重合体の溶液粘度の制御は、重合温度、開始剤種と量、及び連鎖移動剤量により行なうことができる。また、共重合組成の制御は、仕込み単量体組成により行なうことができる。そして、共重合組成分布の制御は、反応機の選定により行なうことができる。即ち、組成分布を狭くするには完全混合型反応機を用い、組成分布を広くするにはプラグフロー型反応機を用いる。組成分布の狭い共重合体を複数個組み合わせる組成分布を制御することも可能である。

【0042】本発明で相溶化剤(D)として用いるグラフト共重合体(b)は、好ましくは、ガラス転移温度(T_g)が -30°C 以下のゴム状重合体5~80重量%と、前記共重合体(a)の説明において示した単量体95~20重量%とのグラフト共重合体である。このグラフト共重合体は、マトリックス樹脂中にゴム状重合体が粒子状に分散してなり、ゴム粒子径は0.5~4.0 μm が好ましく、特に0.8~1.5 μm が好適である。上記ゴム状重合体としては、(A)成分の説明において示したゴム状重合体と同じものを用いることができるが、(D)成分中のゴム状重合体は、ガラス転移温度(T_g)が -30°C 以下であることが必要であり、 -30°C より高いと耐衝撃性が低下する。

【0043】本発明で相溶化剤(D)として用いるグラ

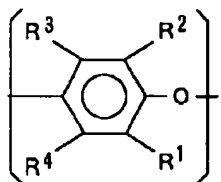
フト共重合体(b)は、通常の溶液重合、塊状重合、懸濁重合、乳化重合等の方法により製造することができるが、特にゴム状重合体、単量体混合物、及び重合溶媒よりなる均一な重合原液を攪拌機付き連続多段式塊状重合反応機に供給し、連続的に重合、脱揮する塊状重合が好ましい。塊状重合法によりグラフト共重合体(b)を製造する場合、分子量の指標である溶液粘度の制御は、重合温度、開始剤種と量、及び連鎖移動剤量により行なうことができる。また、共重合組成の制御は、仕込み単量体組成により行ない、共重合組成分布の制御は、共重合体(a)の説明において示した方法で行なうことができる。そして、ゴム粒子径の制御は、攪拌回転数で行ない、小粒子化は回転数を上げ、大粒子化は回転数を下げることによる。

【0044】本発明において用いられる相溶化剤(D)としての共重合体(a)とグラフト共重合体(b)のいずれにおいても、芳香族ビニル単量体及び芳香族ビニル単量体と共重合可能な単量体は、ランダム共重合体を形成していてもよいしブロック共重合体を形成していてもよいしグラフト共重合体を形成していてもよい。本発明における前記(D)の量は、(A)(B)からなる樹脂成分100重量部に対して、好ましくは0.1~50重量部、更に好ましくは、1~30重量部であり、最も好ましくは、2~20重量部の範囲である。

【0045】本発明において、(A)(B)成分からなる樹脂成分に、例えば、ポリフェニレンエーテル系、ポリアミド系、ポリエステル系、ポリフェニレンスルフィド系、ポリメタクリレート系等の熱可塑性樹脂単独もしくは二種以上を混合したものを使用することができる。ここで、特にポリフェニレンエーテル系の熱可塑性樹脂が好ましい。

【0046】上記熱可塑性樹脂の一つ(E)ポリフェニレンエーテルは、下記式で示される結合単位からなる単独重合体及び/又は共重合体である。

【化7】



(但し、R¹、R²、R³、R⁴は、それぞれ水素、炭化水素、または置換炭化水素基からなる群から選択されるものであり、互いに同一でも異なってもよい。)

【0047】このポリフェニレンエーテルの具体的な例としては、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールとの共重合体等が好ましく、中でもポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)が好ましい。かかるポリフェニレンエーテルの

製造方法は特に限定されるものではなく、例えば、米国特許第3,306,874号明細書記載の方法による第一銅塩とアミンのコンプレックスを触媒として用い、例えば2,6-キシレノールを酸化重合することにより容易に製造でき、そのほかにも米国特許第3,306,875号明細書、米国特許第3,257,357号明細書、米国特許3,257,358号明細書、及び特公昭52-17880号公報、特開昭50-51197号公報に記載された方法で容易に製造できる。本発明にて用いる上記ポリフェニレンエーテルの還元粘度 η_{sp}/c (0.5g/dl、クロロホルム溶液、30℃測定)は、0.20~0.70dl/gの範囲にあることが好ましく、0.30~0.60dl/gの範囲にあることがより好ましい。ポリフェニレンエーテルの還元粘度 η_{sp}/c に関する上記要件を満たすための手段としては、前記ポリフェニレンエーテルの製造の際の触媒量の調整などを挙げることができる。

【0048】本発明における前記(E)の量は、(A)(B)からなる樹脂成分100重量部に対して、好ましくは1~100重量部、更に好ましくは、1~50重量部であり、最も好ましくは、3~20重量部の範囲である。本発明の樹脂組成物において、必要に応じて、(C)以外の難燃剤(F)として、ハロゲン系難燃剤、(C)以外の有機リン化合物、赤リン、無機系リン酸塩、無機系難燃剤等を配合することができる。(F)の量は、(A)(B)からなる樹脂成分100重量部に対して、好ましくは1~40重量部、更に好ましくは、1~20重量部、最も好ましくは、5~10重量部の範囲である。

【0049】上記(F)としてのハロゲン系難燃剤としては、ハロゲン化ビスフェノール、芳香族ハロゲン化合物、ハロゲン化ポリカーボネート、ハロゲン化芳香族ビニル系重合体、ハロゲン化シアヌレート樹脂、ハロゲン化ポリフェニレンエーテルなどが挙げられ、好ましくはデカブロモジフェニルオキサイド、テトラブロムビスフェノールA、テトラブロムビスフェノールAのオリゴマー、ブロム化ビスフェノール系フェノキシ樹脂、ブロム化ビスフェノール系ポリカーボネート、ブロム化ポリスチレン、ブロム化架橋ポリスチレン、ブロム化ポリフェニレンオキサイド、ポリジブロムフェニレンオキサイド、デカブロムジフェニルオキサイドビスフェノール縮合物、含ハロゲンリン酸エステル及びフッ素系樹脂などが挙げられる。

【0050】前記(F)の中のリン系難燃剤としては、有機リン化合物、赤リン、無機系リン酸塩等が挙げられる。上記有機リン化合物の例としては、ホスフィン、ホスフィンオキシド、ビホスフィン、ホスホニウム塩、ホスフィン酸塩、リン酸エステル、亜リン酸エステル等が挙げられる。より具体的には、トリフェニルフォスフェート、メチルネオペンチルフォスファイト、ヘンタエリ

スリトールジエチルジフォスファイト、メチルネオペンチルフォスフェート、フェニルネオペンチルフォスフェート、ペンタエリスリトールジフェニルジフォスフェート、ジシクロペンチルハイポジフォスフェート、ジネオペンチルハイポフォスファイト、フェニルピロカテコールフォスファイト、エチルピロカテコールフォスフェート、ジピロカテコールハイポジフォスフェートなどである。

【0051】前記(F)において、リン系難燃剤の一つの赤リンとしては、一般の赤リンの他に、その表面をあらかじめ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンよりえらばれる金属水酸化物の被膜で被覆処理されたもの、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンより選ばれる金属水酸化物及び熱硬化性樹脂よりなる被膜で被覆処理されたもの、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンより選ばれる金属水酸化物の被膜の上に熱硬化性樹脂の被膜で二重に被覆処理されたものなどが挙げられる。

【0052】前記(F)において、リン系難燃剤の一つの無機系リン酸塩は、ポリリン酸アンモニウムが代表的である。そして、前記(F)としての無機系難燃剤には、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ドロマイト、ハイドロタルサイト、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、塩基性炭酸マグネシウム、水酸化ジルコニウム、酸化スズの水和物等の無機金属化合物の水和物、ホウ酸亜鉛、メタホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、炭酸亜鉛、炭酸マグネシウム、ムーカルシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム等が挙げられる。これらは、1種でも2種以上を併用してもよい。この中で特に、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、塩基性炭酸マグネシウム、ハイドロタルサイトからなる群から選ばれたものが難燃効果が良く、経済的にも有利である。

【0053】本発明の樹脂組成物は、必要に応じて、飽和高级脂肪酸族のカルボン酸またはそれらの金属塩、カルボン酸エステル系ワックス、オルガノシロキサン系ワックス、ポリオレフィンワックス、ポリプロラク톤から選ばれる一種または二種以上の離型剤(G)を配合することができる。(G)の量は、(A)(B)からなる樹脂成分100重量部に対して、好ましくは0.01~5重量部、更に好ましくは、0.1~5重量部、最も好ましくは、0.3~1重量部の範囲である。

【0054】上記(G)の中でも、飽和高级脂肪酸族のカルボン酸またはそれらの金属塩から選ばれた1種または2種以上の化合物が好ましい。飽和高级脂肪酸のカルボン酸としては炭素数12~42の直鎖飽和モノカルボン酸が好ましい。例えば、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ペヘン酸、モンタン酸等が挙げられる。これらの金属塩の金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウ

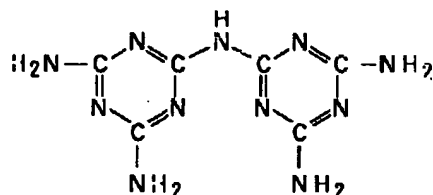
ム、アルミニウム、亜鉛等があり、特にステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウムが特に好ましい。

【0055】本発明において、必要に応じて、トリアジン骨格含有化合物、ノボラック樹脂、含金属化合物、シリコーン樹脂、シリコーンオイル、シリカ、アラミド繊維、フッ素系樹脂、ポリアクリロニトリル繊維から選ばれる一種以上の難燃助剤(H)を配合することができる。(H)の量は、(A)(B)からなる樹脂成分100重量部に対して、好ましくは0.001~40重量部、更に好ましくは、1~20重量部、最も好ましくは、5~10重量部の範囲である。

【0056】(H)としてのトリアジン骨格含有化合物は、リン系難燃剤の難燃助剤として一層の難燃性を向上させるための成分である。その具体例としては、メラミン、メラム〔化8〕、メレム〔化9〕、メロン(600°C以上でメレム3分子から3分子の脱アンモニアによる生成物)、メラミンシアヌレート〔化10〕、リン酸メラミン〔化11〕、サクシノグアナミン〔化12〕、アジボグアナミン、メチルグルタログアナミン、メラミン樹脂〔化13〕、BTレジン〔化14〕等を挙げることができるが、耐揮発性の観点から特にメラミンシアヌレートが好ましい。

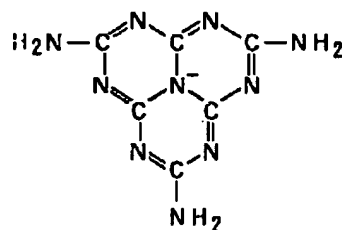
【0057】

〔化8〕



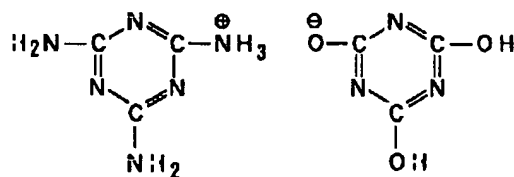
【0058】

〔化9〕



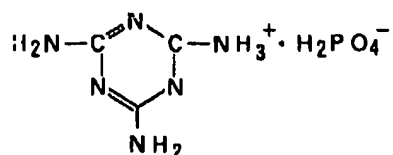
【0059】

〔化10〕



【0060】

〔化11〕

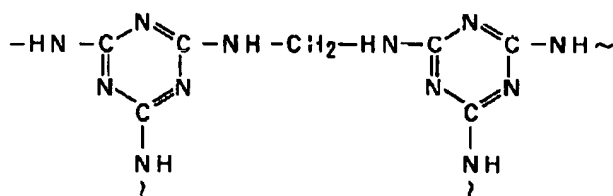
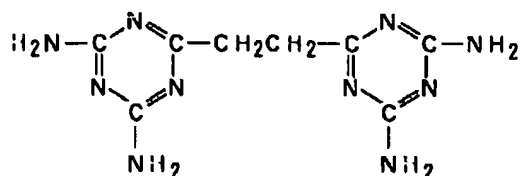


【0062】

【化13】

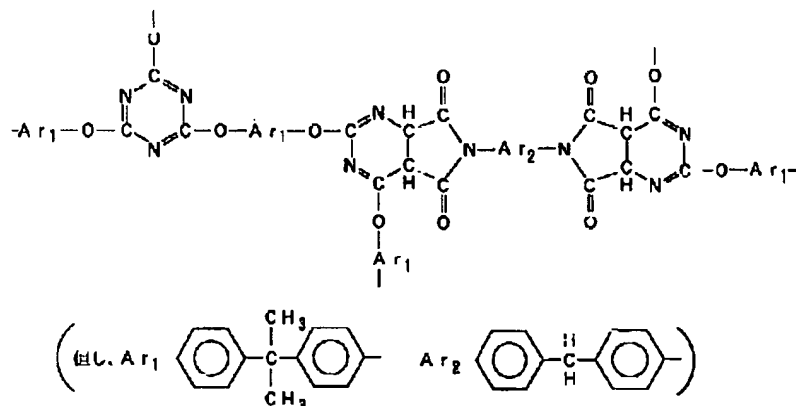
【0061】

【化12】



【0063】

【化14】

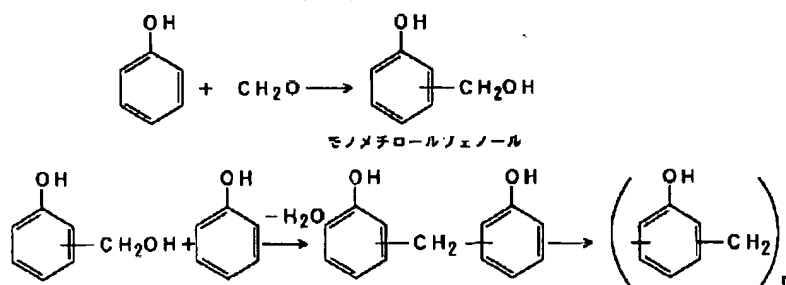


【0064】(H)としてのノボラック樹脂は難燃助剤であり、かつヒドロキシル基含有芳香族リン酸エステルと併用する場合には流動性と耐熱性の向上剤でもある。そして、その樹脂は、フェノール類とアルデヒド類を硫酸または塩酸のような酸触媒の存在下で縮合して得られる熱可塑性樹脂であり、その製造方法は、「高分子実験

学5『重縮合と重付加』p. 437~455(共立出版(株))に記載されている。

【0065】ノボラック樹脂製造の一例を下記の反応式で示す。

【化15】



【0066】上記フェノール類は、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、2,5-ジメチル、3,5-ジメチル、2,3,5-トリメチル、3,4,5-トリメチル、p-tert-ブチル、p-n-オクチル、p-ステアリル、p-フェ

ニル、p-(2-フェニルエチル)、o-イソプロピル、p-イソプロピル、m-イソプロピル、p-メトキシ、及びp-フェノキシなどの各置換基を有するフェノール、ピロカテコール、レゾルシノール、ハイドロキノン、サリチルアルデヒド、サルチル酸、p

ーヒドロキシ安息香酸、メチル p-ヒドロキシベンゾエート、p-シアノー、及びo-シアノーの置換フェノール、p-ヒドロキシベンゼンスルホン酸、p-ヒドロキシベンゼンスルホンアミド、シクロヘキシル p-ヒドロキシベンゼンスルホネート、4-ヒドロキシフェニルフェニルホスフィン酸、メチル 4-ヒドロキシフェニルフェニルホスフィネート、4-ヒドロキシフェニルホスホン酸、エチル 4-ヒドロキシフェニルホスホネート、ジフェニル 4-ヒドロキシフェニルホスホネート等である。

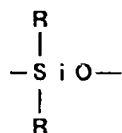
【0067】上記アルデヒド類は、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、n-プロパナル、n-ブタナル、イソプロパナル、イソブチルアルデヒド、3-メチル-n-ブタナル、ベンズアルデヒド、p-トリルアルデヒド、2-フェニルアセトアルデヒド等である。

(H)としての含金属化合物は、金属酸化物及び/または金属粉である。上記金属酸化物は、酸化アルミニウム、酸化鉄、酸化チタン、酸化マンガン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化モリブデン、酸化コバルト、酸化ビスマス、酸化クロム、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化ニッケル、酸化銅、酸化タングステン等の単体または、それらの複合体(合金)であり、上記金属粉は、アルミニウム、鉄、チタン、マンガン、亜鉛、モリブデン、コバルト、ビスマス、クロム、ニッケル、銅、タングステン、スズ、アンチモン等の単体または、それらの複合体である。

【0068】(H)としてのシリコン樹脂には、 SiO_2 、 $\text{RSiO}_{3/2}$ 、 R_2SiO 、 $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ の構造単位を組み合わせてできる三次元網状構造を有するシリコン樹脂などがある。ここで、Rはメチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、あるいは、フェニル基、ベンジル基等の芳香族基、または上記置換基にビニル基を含有した置換基を示す。ここで、特にビニル基を含有したシリコン樹脂が好ましい。このようなシリコン樹脂は、上記の構造単位に対応するオルガノハロシランを共加水分解して重合することにより得られる。

【0069】(H)としてのシリコンオイルはポリジオルガノシロキサンであり、特に含ビニル基シリコンオイルが好ましく、つぎの式に示される化学結合単位からなる。

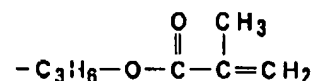
【化16】



上式中のRは、C1~8のアルキル基、C6~13のアリール基、次の化17、化18で示される含ビニル基から選ばれる一種または二種以上の置換基であり、ここで、特に分子中ビニル基を含有する。

【0070】

【化17】



【0071】

【化18】



【0072】前記含ビニル基シリコンオイルの粘度は、600~1000000センチストークス(25℃)が好ましく、さらに好ましくは90000~150000センチストークス(25℃)である。(H)としてのシリカは、無定形の二酸化ケイ素であり、特にシリカ表面に炭化水素系化合物系のシランカップリング剤で処理した炭化水素系化合物被覆シリカが好ましく、更にはビニル基を含有した炭化水素系化合物被覆シリカが好ましい。

【0073】上記シランカップリング剤は、p-スチリルトリメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリス(βメトキシエトキシ)シラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のビニル基含有シラン、β-(3,4エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等のエポキシシラン、及びN-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニルγ-アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノシランである。ここで、特に熱可塑性樹脂と構造が類似した単位を有するシランカップリング剤が好ましく、例えば、スチレン系樹脂に対しては、p-スチリルトリメトキシシランが好適である。

【0074】シリカ表面へのシランカップリング剤の処理は、湿式法と乾式法に大別される。湿式法はシリカをシランカップリング剤溶液中で処理し、その後乾燥させる方法であり、乾式法はヘンシェルミキサーのような高速攪はん可能な機器の中にシリカを仕込み、攪はんしながらシランカップリング剤液をゆっくり滴下し、その後熱処理する方法である。(H)としてのアラミド繊維は、平均直径が1~500μmで、平均繊維長が0.1~10mmであることが好ましく、イソフタルアミド、またはポリパラフェニレンテレフタルアミドをアミド系極性溶媒または硫酸に溶解し、湿式または乾式法で溶液紡糸することにより製造することができる。

【0075】(H)としてのフッ素系樹脂は、難燃助剤であり、樹脂中にフッ素原子を含有する樹脂である。その具体例として、ポリモノフルオロエチレン、ポリジフルオロエチレン、ポリトリフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン/ヘキサ

フルオロプロピレン共重合体等を挙げることができる。また、必要に応じて上記含フッ素モノマーと共重合可能なモノマーとを併用してもよい。(H)としてのポリアクリロニトリル繊維は、平均直径が1~500 μ mで、平均繊維長が0.1~10mmであることが好ましく、ジメチルホルムアミド等の溶媒に重合体を溶解し、400°Cの空気流中に乾式紡糸する乾式紡糸、または硝酸等の溶媒に重合体を溶解し水中に湿式紡糸する湿式紡糸法により製造される。

【0076】本発明において、必要に応じて、芳香族ビニル単位とアクリル酸エステル単位からなる共重合樹脂、脂肪族炭化水素、高級脂肪酸、高級脂肪酸エステル、高級脂肪酸アミド、高級脂肪族アルコール、または金属石鹸から選ばれる一種または二種以上の流動性向上剤(I)を配合することができる。(I)の量は、

(A)(B)からなる樹脂成分100重量部に対して、好ましくは0.1~20重量部、更に好ましくは、0.5~10重量部、最も好ましくは、1~5重量部の範囲である。

【0077】(I)としての共重合樹脂の芳香族ビニル単位は、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、パラメチルスチレン、p-クロロスチレン、p-ブロモスチレン、2,4,5-トリブロモスチレン等であり、スチレンが最も好ましいが、スチレンを主体に上記他の芳香族ビニル単量体を共重合してもよい。そして、アクリル酸エステル単位は、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル等の炭素数が1~8のアルキル基からなるアクリル酸エステルである。ここで、共重合樹脂中のアクリル酸エステル単位の含量は、3~40重量%が好ましく、更には、5~20重量%が好適である。また、上記共重合樹脂の分子量の指標である溶液粘度(樹脂10重量%のMEK溶液、測定温度25°C)が、2~10cP(センチポアズ)であることが好ましい。溶液粘度が2cP未満では、衝撃強度が低下し、一方、10cPを越えると流動性の向上効果が低下する。

【0078】(I)としての脂肪族炭化水素系加工助剤は、流動パラフィン、天然パラフィン、マイクロワックス、ポリオレフィンワックス、合成パラフィン、及びこれらの部分酸化物、あるいはフッ化物、塩化物等である。(I)として的高级脂肪酸は、離型剤(G)の項で述べたもの以外の飽和脂肪酸、及びリシノール酸、リシンペライジン酸、9-オキシ12オクタデセン酸等の不飽和脂肪酸等である。

【0079】(I)として的高级脂肪酸エステルは、フェニルステアリン酸メチル、フェニルステアリン酸ブチル等の脂肪酸の1価アルコールエステル、及びフタル酸ジフェニルステアリンのフタル酸ジエステル等の多塩基酸の1価アルコールエステルであり、さらに、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレート、ソルビタンセスキオレート、ソル

ビタントリオレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート等のソルビタンエステル、ステアリン酸モノグリセライド、オレイン酸モノグリセライド、カプリン酸モノグリセライド、ベヘニン酸モノグリセライド等のグリセリン単量体の脂肪酸エステル、ポリグリセリンステアリン酸エステル、ポリグリセリンオレイン酸エステル、ポリグリセリンラウリン酸エステル等のポリグリセリンの脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンモノラウレート、ポリオキシエチレンモノステアレート、ポリオキシエチレンモノオレート等のポリアルキレンエーテルユニットを有する脂肪酸エステル、及びネオペンチルポリオールジステアリン酸エステル等のネオペンチルポリオール脂肪酸エステル等である。

【0080】(I)として的高级脂肪酸アミドは、フェニルステアリン酸アミド、メチロールステアリン酸アミド、メチロールベヘン酸アミド等の飽和脂肪酸のモノアミド、ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド、ラウリン酸ジエタノールアミド、及びヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド、オレイン酸ジエタノールアミド等のN,N'-2置換モノアミド等であり、さらに、メチレンビス(12-ヒドロキシフェニル)ステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビス(12-ヒドロキシフェニル)ステアリン酸アミド、ヘキサメチレンビス(12-ヒドロキシフェニル)ステアリン酸アミド等の飽和脂肪酸ビスアミド、及びm-キシリレンビス(12-ヒドロキシフェニル)ステアリン酸アミド等の芳香族系ビスアミドである。

【0081】(I)として的高级脂肪族アルコールは、ステアリルアルコールやセチルアルコール等の1価のアルコール、ソルビトールやマンニトール等の多価アルコール、及びポリオキシエチレンドデシルアミン、ポリオキシエチレンボクタデシルアミン等であり、さらに、ポリオキシエチレンアルキル化エーテル等のポリアルキレンエーテルユニットを有するアルキル化エーテル、及びポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレントリドデシルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリエピクロルヒドリンエーテル、ポリオキシエチレンビスフェノールAエーテル、ポリオキシエチレンエチレングリコール、ポリオキシプロピレンビスフェノールAエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールエーテル等のポリアルキレンエーテルユニットを有する2価アルコールである。

【0082】(I)としての金属石鹸は、上記ステアリン酸等の高級脂肪酸の、バリウムやカルシウムや亜鉛やアルミニウムやマグネシウム等の金属塩である。本発明において、必要に応じて、熱可塑性エラストマー(J)を配合することができ、例えば、ポリスチレン系、ポリオレフィン系、ポリエステル系、ポリウレタン系、1, 2-ポリブタジエン系、ポリ塩化ビニル系等であり、特にポリスチレン系熱可塑性エラストマーが好ましい。

(J)の量は、(A)(B)からなる樹脂成分100重量部に対して、好ましくは1~30重量部、更に好ましくは、2~20重量部、最も好ましくは、2~10重量部である。

【0083】上記ポリスチレン系熱可塑性エラストマーは、芳香族ビニル単位と共役ジエン単位からなるブロック共重合体、または上記共役ジエン単位部分が部分的に水素添加されたブタブロック共重合体である。上記ブロック共重合体を構成する芳香族ビニル単量体は、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、パラメチルスチレン、p-クロロスチレン、p-ブプロモスチレン、2, 4, 5-トリブプロモスチレン等であり、スチレンが最も好ましいが、スチレンを主体に上記他の芳香族ビニル単量体を共重合してもよい。また、上記ブロック共重合体を構成する共役ジエン単量体は、1, 3-ブタジエン、イソプレン等を挙げることができる。

【0084】そして、ブロック共重合体のブロック構造は、芳香族ビニル単位からなる重合体ブロックをSで表示し、共役ジエン及び/またはその部分的に水素添加された単位からなる重合体ブロックをBで表示する場合、SB、S(BS) n 、(但し、 n は1~3の整数)、S(BSB) n 、(但し、 n は1~2の整数)のリニアブロック共重合体や、(SB) n X(但し、 n は3~6の整数。Xは四塩化ケイ素、四塩化スズ、ポリエポキシ化合物等のカップリング剤残基。)で表示される、B部分を結合中心とする星状(スター)ブロック共重合体であることが好ましい。なかでもSBの2型、SBSの3型、SBSBの4型のリニアブロック共重合体が好ましい。

【0085】本発明において、耐光性が要求される場合には、必要に応じて、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤、酸化防止剤、ハロゲン捕捉剤、遮光剤、金属不活性剤、または消光剤から選ばれる一種または二種以上の耐光性改良剤(K)を配合することができる。

(K)の量は、(A)(B)からなる樹脂成分100重量部に対して、好ましくは0.05~20重量部、更に好ましくは、0.1~10重量部、最も好ましくは、0.1~5重量部の範囲である。

【0086】(K)としての紫外線吸収剤は、光エネルギーを吸収して、分子内プロトン移動することによりケト型分子となったり(ベンゾフェノン、ベンゾトリアゾール系)、またはcis-trans異性化することに

より(シアノアクリレート系)、熱エネルギーとして放出、無害化するための成分である。その具体例は、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、5, 5'-メチレンビス(2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン)等の2-ヒドロキシベンゾフェノン類、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メトキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*tert*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*tert*-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-メトキシ-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*tert*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2, 2'-メチレンビス(4-*tert*-オクチル-6-ベンゾトリアゾリル)フェノール等の2-(2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール類、フェニルサリシレート、レゾルシノールモノベンゾエート、2, 4-ジ-*tert*-ブチルフェニル-3', 5'-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシベンゾエート、ヘキサデシル-3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート等のベンゾエート類、2-エチル-2'-エトキシオキサニリド、2-エトキシ-4'-ドデシルオキサニリド等の置換オキサニリド類、及びエチル- α -シアノ- β , β -ジフェニルアクリレート、メチル-2-シアノ-3-メチル-3-(*p*-メトキシフェニル)アクリレート等のシアノアクリレート類である。

【0087】(K)としてのヒンダードアミン系光安定剤は、光エネルギーにより生成したヒドロパーオキシドを分解し、安定なN-O・ラジカルやN-OR、N-OHを生じ、安定化させるための成分である。その具体例は、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルステアレート、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルステアレート、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルベンゾエート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルセバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、テトラキス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-2-ブチル-2-(3', 5'-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)マロネート、1-(2-ヒドロキシエチル)-2, 2, 6, 6-

テトラメチル-4-ピペリジノール/コハク酸ジエチル重縮合物、1, 6-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルアミノ)ヘキサン/ジブロモエタン重縮合物、1, 6-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルアミノ)ヘキサン/2, 4-ジクロロ-6-tert-オクチルアミノ-s-トリアジン重縮合物、1, 6-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルアミノ)ヘキサン/2, 4-ジクロロ-6-モルホリノ-s-トリアジン重縮合物等である。

【0088】(K)成分としての酸化防止剤は、熱成形時または光暴露により生成したハイドロパーオキシラジカル等の過酸化ラジカルを安定化したり、生成したハイドロパーオキサイド等の過酸化物を分解するための成分である。その例は、ヒンダードフェノール系酸化防止剤や過酸化分解剤である。前者は、ラジカル連鎖禁止剤として、後者は、系中に生成した過酸化物をさらに安定なアルコール類に分解して自動酸化を防止する。

【0089】前記酸化防止剤としてのヒンダードフェノール系酸化防止剤の具体例は、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、スタイレネイテッドフェノール、n-オクタデシル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2-[1-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ペンチルフェニル)エチル]-4, 6-ジ-tert-ペンチルフェニルアクリレート、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、アルキレイテッドビスフェノール、テトラキス[メチレン-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、3, 9-ビス[2-[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-プロピオニロキシ]-1, 1-ジメチルエチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキシスピロ[5:5]ウンデカン等である。

【0090】また、前記酸化防止剤としての過酸化分解剤の具体例は、トリスノニルフェニルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト等の有機リン系過酸化分解剤またはジラウリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ペンタエリスリチルテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)、ジトリデシル-3, 3'-チオジプロピオネート、2-メルカプトベンズイミダゾール等の有機イオウ系過酸化分解剤である。

【0091】(K)としてのハロゲン捕捉剤は、熱成形時または光暴露時に生成する遊離ハロゲンを捕捉するた

めの成分である。その具体例は、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛等の塩基性金属塩、ハイドロタルサイト、ゼオライト、酸化マグネシウム、有機錫化合物、または有機エポキシ化合物である。上記ハロゲン捕捉剤としてのハイドロタルサイトは、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、アルミニウム、ビスマス等の含水塩基性炭酸塩や無水塩基性炭酸塩で、天然物および合成品が含まれる。天然物としては、 $Mg_6 Al_2(OH)_{16} CO_3 \cdot 4H_2O$ の構造のものが挙げられる。また、合成品としては、 $Mg_{0.7} Al_{0.3}(OH)_2 (CO_3)_{0.15} \cdot 0.54H_2O$ 、 $Mg_{4.5} Al_2(OH)_{13} CO_3 \cdot 3.5H_2O$ 、 $Mg_{4.2} Al_2(OH)_{12.4} CO_3$ 、 $Zn_6 Al_2(OH)_{16} CO_3 \cdot 4H_2O$ 、 $Ca_6 Al_2(OH)_{16} CO_3 \cdot 4H_2O$ 、 $Mg_{14} Bi_2(OH)_{29.6} \cdot 4.2H_2O$ 等が挙げられる。

【0092】前記ゼオライトとしては、 $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot xH_2O$ で示されるA型ゼオライト、または周期律表第II族及び第IV族の金属から選ばれた少なくとも一種の金属を含む金属により置換されたゼオライトを挙げることができる。そして、その置換金属としては、Mg、Ca、Zn、Sr、Ba、Zr、Sn等であり、特にCa、Zn、Baが好ましい。

【0093】前記ハロゲン捕捉剤としての有機エポキシ化合物は、エポキシ化大豆油、トリス(エポキシプロピル)イソシアヌレート、ハイドロキノンジグリシジルエーテル、テレフタル酸ジグリシジルエステル、4, 4'-スルホビスフェノール・ポリグリシジルエーテル、N-グリシジルフタルイミド、または水添ビスフェノールAグリシジルエーテル、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシルスピロ[5, 5]-3, 4-エポキシ)シクロヘキサン-m-ジオキサン、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、4-ビニルエポキシシクロヘキサン、ビス(3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシル-3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、メチレンビス(3, 4-エポキシシクロヘキサン)、ジシクロペンタジエンエポキシサイド、エチレングリコールのジ(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)エーテル、エチレンビス(3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジ-2-エチルヘキシル等の脂環式エポキシ化合物等である。

【0094】(K)としての遮光剤は、光が高分子内部に達するのを防止するための成分である。その具体例としては、ルチル型酸化チタン(TiO_2)、酸化亜鉛(ZnO)、酸化クロム(Cr_2O_3)、酸化セリウム

(CeO₂)等を挙げることができる。(K)としての金属不活性剤は、キレート化合物を形成して樹脂中の重金属イオンをキレート化合物中で不活性化するための成分である。その具体例としては、アシッドアミン誘導体、ベンゾトリアゾール、及びその誘導体等を挙げることができる。(K)としての消光剤は、高分子中の光吸収したハイドロパーオキサイドやカルボニル基等の官能基をエネルギー移動によって失活させるための成分であって、有機ニッケル等が知られている。

【0095】本発明において、特に難燃樹脂組成物の好ましい組成の一例としては次のものを挙げることができる。(A)樹脂部分の還元粘度 η_{sp}/C が0.4～0.6であるゴム変性スチレン系樹脂とゴム非変性スチレン系樹脂からなるスチレン系樹脂10～80重量%、(B)芳香族ポリカーボネート90～20重量%からなる樹脂成分100重量部、(C)式(1)の難燃剤または式(1)及び式(2)で示される難燃剤混合物1～30重量部、(D)本発明の要件を満足するAS樹脂1～10重量部、(E)還元粘度 η_{sp}/C が0.3～0.6であるポリフェニレンエーテル1～10重量部、(G)飽和高级脂肪酸族のカルボン酸及びそれらの金属塩から選ばれる1種または2種以上の化合物0.01～5重量部、(K)ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤0.01～2重量部。

【0096】上記組成の場合には、難燃性、成形加工性(流動性)、耐衝撃性、及び耐熱性のバランス特性が優れている。このようにして得られた組成物を例えば、射出成形機または押出成形機を用いて長期間連続成形することが可能であり、そして得られた成形品は難燃性、流動性、耐熱性及び耐衝撃性が優れている。

【0097】

【実施例】以下、実施例および比較例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はそれにより何ら限定されるものではない。尚、実施例、比較例においては、以下の測定法もしくは測定機を用いて種々の測定を行なった。

(1) 難燃剤、樹脂組成物の分析

樹脂組成物5gを100mlのメチルエチルケトンに溶解し、超遠心分離機を用いて分離する。(20000rpm、1時間)次いで、分離して得られた上澄み液に2倍量のメタノールを添加して樹脂成分を析出させ、溶液部分と樹脂部分を超遠心分離機を用いて分離した。溶液部分については、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)[東ソー(株)製、装置本体(RI屈折率検出器付き)HLC-8020;カラム 東ソー(株)製、G1000HXL 2本;移動相 テトラヒドロフラン;流量 0.8ml/分;圧力 60kgf/cm²;温度 INLET 35℃, OVEN 40℃, RI 35℃;サンプルループ 100ml;注入サンプル量 0.08g/20ml]で分析し、クロマ

トグラム上の各成分の面積比を各成分の重量分率と仮定し、面積比からリン酸エステル組成と量を求めた。一方、上記の樹脂部分については、フーリエ変換核磁気共鳴装置(プロトン-F¹H-NMR)を用いて、芳香族プロトンまたは脂肪族プロトンの積分値の比を求め、ゴム変性スチレン系樹脂及び芳香族ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル等の熱可塑性樹脂の量を求めた。

【0098】(2) SP値(δ) [溶解性パラメーター(Solubility Parameter)]と平均SP値

SP値は「Polymer Engineering and Science, 14, (2), 147 (1974)」に記載の Fedors 式、及び該文献に纏められている $\Delta e1$ と $\Delta v1$ のデータから算出した。

$$\delta = \sqrt{(\sum (\Delta e1) / \sum (\Delta v1))}$$

[ここで、 $\Delta e1$ は各单位官能基当たりの凝集エネルギー、 $\Delta v1$ は各单位官能基当たりの分子容を示し、 δ の単位は(cal/cm³)^{1/2}である。]

尚、共重合体、及び共重合体のブレンド物のSP値は、加成則が成立すると仮定し、共重合体の場合は単量体ユニット、またはブレンド物の場合は各成分共重合体のSP値の重量比の比例配分により算出し、これを平均SP値とした。例えば、アクリロニトリル-スチレン共重合体の平均SP値は、ポリアクリロニトリルのSP値の14.39とポリスチレンのSP値の10.52の重量比の比例配分により算出した。

【0099】(3) 相溶化剤の単量体成分の比率の分布(最大のSP値と最小のSP値)

例えば、相溶化剤がアクリロニトリル-スチレン共重合体の場合は、液体クロマトグラフィーを用いて、ニトリル(CN)結合をもった充填剤で相溶化剤中のCN基を展開することにより分析した。具体的には、液体クロマトグラフィーとして島津製作所製LC-6Aを、カラムとして米国デュボン社製ZorbaxCNを用い、テトラヒドロフランに溶解した試料を、テトラヒドロフランとn-ヘプタンの混合溶媒を移動相として45℃で展開し、UV検出器で波長254nmの吸収値からニトリルの分布を測定した。得られたピークの右端の部分に対応するSP値を「最大のSP値」とし、ピークの左端の部分に対応するSP値を「最小のSP値」とした。例えば、図1に示すピークでは、SP値11.0が最大のSP値で、SP値10.5が最小のSP値である。尚、試料中のニトリル含有量、分布の決定は、例えば、前もってニトリル含量が既知のAS樹脂(アクリロニトリル-スチレン共重合体)を用いて検量線を作製しておき、それを基に算出した。また、アクリロニトリルの代わりにアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、不飽和カルボン酸無水物等の単量体を用いる場合も、同様にし、クロマトグラフィーにより単量体成分の比率の分布を求めることができる。

【0100】(4) 相溶化剤の溶液粘度

相溶化剤をメチルエチルケトン(MEK)に溶解して1

0重量%樹脂溶液を作製する。但し、グラフト共重合体については、MEKでゴム分から樹脂分を抽出し、上記と同様に10重量%樹脂溶液を作製する。次いで、この溶液10mlを粘度計に入れ、25℃の恒温槽中で落下時間 t_1 （秒）を測定した。一方、既に粘度が既知の粘度計校正用標準液（JIS Z8809-1978に基づき作製）を用いて上記と同様の操作で落下時間 t_0

（秒）を求め、以下の数式により粘度管係数 K （viscometer coefficient）を算出し、樹脂溶液の落下時間 t_1 （秒）と粘度管係数 K との積から溶液粘度を得た。単位はセンチポアズ（cP）。

粘度管係数 $K = (\eta_0 d) / (t_0 d_0)$

η_0 : 標準液の25℃における粘度（cP）

t_0 : 標準液の25℃における落下時間（秒）

d : 10重量%のポリマー溶液の密度（g/cm³）

d_0 : 標準液の25℃における密度（g/cm³）

【0101】（5）ゴム変性スチレン系樹脂とポリフェニレンエーテルの還元粘度 η_{sp}/C ゴム変性スチレン系樹脂1gにメチルエチルケトン18mlとメタノール2mlの混合溶媒を加え、25℃で2時間振とうし、5℃、18000rpmで30分間遠心分離する。上澄み液を取り出しメタノールで樹脂分を析出させた後、乾燥した。このようにして得られた樹脂0.1gを、ゴム変性ポリスチレンの場合はトルエンに溶解し、ゴム変性アクリロニトリル-スチレン共重合樹脂の場合はメチルエチルケトンに溶解し、濃度0.5g/dlの溶液とし、この溶液10mlをキャノン-フェンスケ型粘度計に入れ、30℃でこの溶液落下時間 T_1 （秒）を測定した。一方、別に同じ粘度計で純トルエンまたは純メチルエチルケトンの落下時間 T_0 （秒）を測定し、以下の数式により算出した。

$\eta_{sp}/C = (T_1 / T_0 - 1) / C$

C : ポリマー濃度（g/dl）

一方、ポリフェニレンエーテルの還元粘度 η_{sp}/C

ポリブタジエン

10.5重量%

スチレン

74.2重量%

エチルベンゼン

15.0重量%

α -メチルスチレン2量体

0.27重量%

ト-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート

0.03重量%

【0105】次いで、上記混合液を攪拌機付の直列4段式反応機に連続的に送液して、第1段は攪拌数190rpm、126℃、第2段は50rpm、133℃、第3段は20rpm、140℃、第4段は20rpm、155℃で重合を行った。引き続きこの固形分73%の重合液を脱揮装置に導き、未反応単量体及び溶媒を除去し、ゴム変性芳香族ビニル樹脂を得た（以下、HIPSと称する）。得られたゴム変性芳香族ビニル樹脂を分析した結果、ゴム含量は12.1重量%、ゴムの重量平均粒子径は1.5 μ m、還元粘度 η_{sp}/c は0.53dl/gであった。また、HIPSのSP値は、1

は、0.1gをクロロホルムに溶解し、濃度0.5g/dlの溶液とし、上記と同様に測定した。

【0102】（6）Izod衝撃強度

ASTM-D256に準拠した方法で23℃で測定した。（Vノッチ、1/4インチ試験片）

（7）Vicat軟化温度

ASTM-D1525に準拠した方法で測定し、耐熱性の尺度とした。

（8）メルトフローレート（MFR）

熔融流動性の指標でASTM-D1238に準拠した方法で測定した。荷重5kg、熔融温度200℃の条件で10分間あたりの押出量（g/10分）から求めた。

【0103】（9）難燃性

UL-94に準拠したVB（Vertical Burning）法により評価した。（1/12インチ試験片）

（10）耐加水分解性

成形体を80℃の恒温槽に10時間浸漬し、浸漬前後の成形体について、ASTM-D523-62Tに基づき60度の入射角による表面光沢を求めた。次いで、浸漬前後の表面光沢をそれぞれG0、G1とし、その差 ΔG を耐加水分解性の指標とした。

【0104】（11）揮発性（熱重量天秤試験：TGA法）

島津製作所製の島津熱分析装置DT-40を用いて、窒素気流下、10℃/分で昇温し、1%重量減少温度を樹脂組成物の揮発性の尺度とした。実施例、比較例で用いる各成分は以下のものを用いた。

（イ）スチレン系樹脂：ゴム変性スチレン系樹脂（HIPS）

ポリブタジエン { (シス1,4結合/トランス1,4結合/ビニル1,2結合重量比=95/2/3)（日本ゼオン（株）製、商品名Nipol 122 OSL） } を、以下の混合液に溶解し、均一な溶液とした。

10.5重量%

74.2重量%

15.0重量%

0.27重量%

0.03重量%

0.3であった。

【0106】（ロ）芳香族ポリカーボネート（PC）

市販のビスフェノールA型ポリカーボネート〔三菱化成工業（株）製 ノバレックス 7025A〕（以下、PCと称する）を用いた。PCのSP値は11.3である。

【0107】（ハ）難燃剤

（1）1,3-フェニレンビス（ジ2,6-ジメチルフェニルホスフェート）（FR-1）の製造

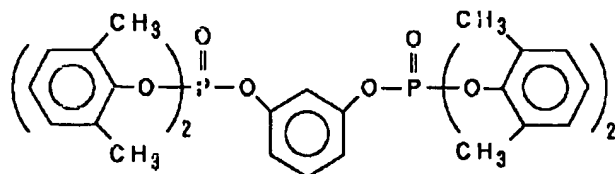
2,6-キシレノール244重量部、キシレン20重量部、塩化マグネシウム1.5重量部を反応器に添加し、

加熱混合した。反応液が120°Cに達した時点でオキシ塩化リン153重量部を2時間かけて滴下した。この時発生した塩酸ガスは水スクラバーへ導いた。オキシ塩化リンの添加終了後に、反応液の温度を徐々に180°Cまで2時間かけて上昇させて反応を完結させた。得られた中間体のジ(2,6-キシリル)ホスホクロリドの収率は99.7%であった。次いで、得られた中間体45重量部、レゾルシン55重量部、塩化アルミニウム1.5重量部を反応器に添加し、加熱混合して、反応液の温度を徐々に180°Cまで2時間かけて上昇させて脱塩酸反応を行った。そして、同温度にて2時間熟成後、

200mmHgの減圧下で更に2時間熟成を行い、反応を完結した。このようにして得られた反応液にキシレン500重量部、10%塩酸水200重量部を添加し、残存する触媒等を除去し、更に水洗を繰り返した。この精製反応液を攪拌下、室温まで冷却して結晶化させ、メタノールで洗浄後、100°Cで減圧乾燥を行ない、1,3-フェニレンビス(ジ2,6-ジメチルフェニルホスフェート)(以下、FR-1と称する)〔化19〕を得た。

【0108】

【化19】



【0109】(2) トリス(ノニルフェニル)フォスフェート(FR-2)の製造

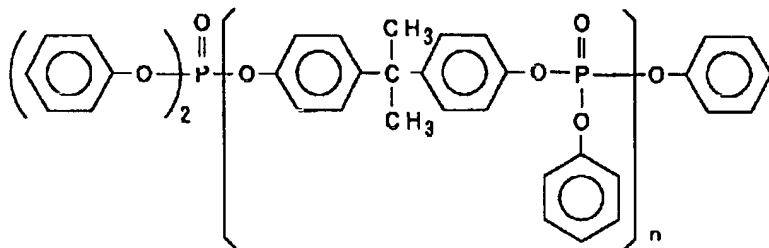
ノニルフェノール431.0重量部(モル比3.0)、塩化アルミニウム0.87重量部(モル比0.01)をフラスコに取り90°Cでオキシ塩化リン100重量部(モル比1.0)を1時間かけて滴下した。反応を完結させるために、徐々に昇温し最終的には180°Cまで温度を上げてエステル化を完了させた。次いで反応生成物を冷却し、水洗して触媒及び塩素分を除去してトリス(ノニルフェニル)フォスフェート(以下、FR-2と称する)を得た。また、置換基の炭素数の合計の平均は27.0である。

【0110】(3) ビスフェノールA ビス(ジフェニルホスフェート)(FR-3)

市販の、ビスフェノールA由来の芳香族縮合リン酸エステル(大八化学工業(株)製、商品名 CR741(以下、FR-3と称する))を用いた。また、上記芳香族縮合リン酸エステルは、GPC分析によると、下記式で表わされるTPP-A-ダイマー(n=1)とTPP-A-オリゴマー(n≥2)とトリフェニルホスフェート(TPP)からなり、重量比でそれぞれ84.7/13.0/2.3であった。

【0111】

【化20】



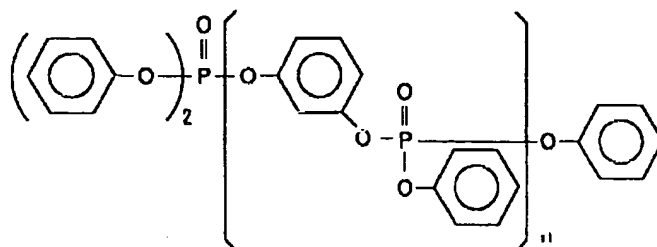
【0112】(4) 1,3-フェニレンビス(ジフェニルホスフェート)(FR-4)

市販の、レゾルシン由来の芳香族縮合リン酸エステル(大八化学工業(株)製、商品名 CR733S(以下、FR-4と称する))を用いた。また、上記芳香族縮合リン酸エステルは、GPC分析によると、下記式で

表わされるTPPダイマー(n=1)とTPPオリゴマー(n≥2)とからなり、重量比でそれぞれ65/35であった。

【0113】

【化21】



【0114】(5) トリフェニルホスフェート(FR-

5)

市販の芳香族リン酸エステル単量体〔大八化学工業（株）製、商品名TPP（以下、FR-5称する）〕を用いた。

（二）相溶化剤

（1）共重合体AS-1～AS-2、AS-4～AS-5

アクリロニトリル：3.4重量部、スチレン：81.6重量部、エチルベンゼン：15重量部、及び開始剤として、1,1-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン：0.03重量部の混合液を0.7リットル/時間の速度で、攪拌機付の直列3段式プラグフロー型反応機に連続的に送液して、第1段は攪拌数100rpm、126℃、第2段は20rpm、135℃、第3段は10rpm、147℃で重合を行なった。引き続きこの重合液を230℃の脱揮装置に導き、未反応単量体及び溶媒を除去し、ランダム共重合体を得た（以下AS-1と称する）。得られた共重合体を分析した結果、共重合体の単量体成分の比率は、アクリロニトリル単位6重量%、スチレン単位94重量%であり、平均SP値は10.75であった（単量体成分の比率は赤外吸収スペクトル法による）。また、液体クロマトグラフィー分析により、共重合体の単量体成分の比率の分布を測定したところ、アクリロニトリル単位は0～12重量%であり、共重合体分子の最大SP値は11.0であり、最小SP値は10.5であり、 Δ SP値は0.5であった。前記共重合体AS-1の製造において、表3に示すように単量体（アクリロニトリルとスチレン）の仕込み組成を変更して共重合体の単量体成分の比率及びその分布の異なった共重合体を製造した（AS-2、AS-4～AS-5）。

【0115】（2）共重合体AS-3

AS-1の製造において、反応機を完全混合型反応機に変更すること以外同一の実験を繰り返した。得られた共重合体を分析した結果、共重合体の単量体成分の比率が、アクリロニトリル単位11重量%、スチレン単位89重量%であった（赤外吸収スペクトル法による）。また、液体クロマトグラフィー分析により、共重合体の単量体成分の比率の分布を測定したところ、アクリロニ

トリル単位は7～12重量%であり、共重合体分子の最大SP値は11.0であり、最小SP値は10.8であり、 Δ SP値は0.2であった。

【0116】（ホ）ポリフェニレンエーテル（PPE）酸素吹き込み口を反応機底部に有し、内部に冷却用コイル、攪拌羽根を有するステンレス製反応機の内部を窒素で充分置換したのち、臭化第2銅54.8g、ジ-*n*-ブチルアミン1110g、及びトルエン20リットル、*n*-ブタノール16リットル、メタノール4リットルの混合溶媒に2,6-キシレノール8.75kgを溶解して反応機に仕込んだ。攪拌しながら反応機内部に酸素を吹き込み続け、内温を30℃に制御しながら180分間重合を行った。重合終了後、析出したポリマーを濾別した。これにメタノール/塩酸混合液を添加し、ポリマー中の残存触媒（臭化第2銅）を分解し、さらにメタノールを用いて充分洗浄した後乾燥し、粉末状のポリフェニレンエーテル（以下、PPEと称する）を得た。還元粘度 η_{sp}/c は0.55dl/gであった。

（ヘ）ABS樹脂（ABS）

市販のABS樹脂〔アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン=26/14/60（重量比）〕（以下、ABSと称する）を用いた。

【0117】（実施例1～2、比較例1～4）HIPS/PC/表1記載の難燃剤を38/62/14の重量比率で混合し、サイドフィード可能な二軸押出機（Werner Pfleiderer社製ZSK-40mm ϕ ）を用い、熔融押出しを行なった。即ち、押出機の前段でHIPS/PCを280℃で熔融し、後段で難燃剤をサイドフィードしつつ、回転数295rpm、吐出力80kg/hで後段温度240℃で熔融混練した。このようにして得られたペレットを射出成形機（東芝機械社製 型式IS80A）でシリンダー温度230℃、金型温度60℃の条件で試験片を作製し、MFR、IZOD衝撃強さ、VICAT軟化温度、耐加水分解性、1%重量減少温度、及び難燃性の評価を行なった。表1にその結果を記載した。

【0118】

【表1】

表 1

		実施例1	比較例1	実施例2	比較例2	比較例3	比較例4
樹脂組成物	(A) HIPS (重量部)	38					
	(B) PC (重量部)	62					
	(C) FR-1	14		7			
	FR-2		14	7			
	FR-3				14		
	FR-4					14	
	FR-5						14
成形体評価	Izod衝撃強度 (kg・cm/cm)	14	10	13	5	10	10
	MFR (g/10分)	2	3	4	4	5	8
	Vicat軟化温度 (°C)	115	113	114	110	108	99
	耐加水分解性 △G (表面光沢変化)	6	3	4	3	4.5	1
	1%重量減少温度	300	298	299	320	280	194
	難燃性 *	V-1	V-2	V-1	V-2	V-1	V-1

* : UL 94 に準拠した方法での、難燃性のレベルはV-0、V-1、V-2の順である。

【0119】表1によると、FR-1のように2, 6-位に置換基を有する芳香族リン酸エステル縮合体は卓越した衝撃強度が発現し、かつFR-4のように2, 6-位に置換基を有しない芳香族リン酸エステル縮合体と比較して耐加水分解性に優れていることが分かる。

(実施例3～8、比較例5～6) HIPS/PC/FR

-1を、表2記載の重量比率で混合し、実施例1と同様に溶融押出し、成形評価を行なった。表2にその結果を記載した。

【0120】

【表2】

表 2

		比較例5	実施例3	実施例4	実施例5 [#]	実施例6 [#]	実施例7	実施例8	比較例5
樹脂組成物	(A) HIPS (重量部)	100	95	80	70	40	30	5	0
	(B) PC (重量部)	0	5	20	30	60	70	95	100
	(C) FR-1	20							
成形体評価	Izod衝撃強度 (kg・cm/cm)	18	17	16	15	13	10	9	5
	MFR (g/10分)	12	11	9	7	5	2	1	0.1
	Vicat軟化温度 (°C)	90	98	100	110	113	115	117	120
	難燃性 *	HB *	V-1	V-1	V-1	V-1	V-0	V-0	HB

* : UL 94 に準拠した方法での、難燃性のレベルはV-0、V-1、V-2の順であり、V-0、V-1、V-2の順であり、HBは規格外であることを示す。

: より好ましい実施例を示す。

【0121】表2によると、HIPS、PCからなる樹

脂成分100重量部中の比率は、難燃性と流動性の観点

からPCが5～95重量部であることが重要であり、また、特に衝撃強度と流動性の観点から、30～60重量部が最も好ましいことが分かる。

(実施例9～18、比較例7～8)表3記載の成分を、表3記載の重量比率で混合し、実施例1と同様に溶融押

出し、成形評価を行なった。尚、PPEの溶融温度が高いため、前段の温度を300℃に変更た。図1、表3にその結果を記載した。

【0122】

【表3】

表 3

	実施例9	実施例10	# 実施例11	# 実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	比較例6	比較例7	比較例8	実施例17	実施例18
(A) HIPS (重量部)					50				0		50	
ABS (重量部)					0				50		0	
(B) PC (重量部)					50							
(C) FR-1 (重量部)					15							
(D) 成分添加量 (重量部)	0	10	5	5	5	5	5	5	5	5	0	5
名 称		GPFS	AS-1	AS-2	AS-3	AS-4	AS-5	AS-5	AS-3	AS-1		AS-1
単 体		ST	AN/ST	AN/ST	AN/ST	AN/ST	AN/ST	AN/ST	AN/ST	AN/ST		AN/ST
単 体 比 率		100	6/94	11/89	11/89	11/89	20/80	25/75	11/89	6/94		8/94
平均SP値		10.5	10.75	10.95	10.95	10.95	11.28	11.48	10.95	10.75		10.75
最大SP値		10.5	11.0	11.2	11.0	11.6	11.5	11.7	11.0	11.0		11.0
最小SP値		10.5	10.5	10.6	10.8	10.5	11.1	11.3	10.8	10.5		10.5
ΔSP値		0	0.5	0.6	0.2	1.1	0.4	0.4	0.2	0.5		0.5
(E) PPE					0						5	
物 性												
120℃溶解性	14	13	29	28	19	19	19	18	5	4	12	25
MFR (g/10分)	7	8	8	7	7	8	6	5	1	1	5	5
Vicat軟化温度 (°C)	110	110	111	110	109	108	110	112	111	111	118	117
難燃性 *	V-1	V-1	V-1	V-1	V-1	V-1	V-1	V-1	V-1	V-1	V-0	V-0

* : UL94に準拠した方法での、難燃性のレベルはV-0、V-1、V-2の順である。

AN : アクリロニトリル

ST : スチレン

: より好ましい実施例を示す。

【0123】表3によると、PPEを配合することにより卓越した難燃性が発現することが分かる。また、図

1、表3によると、相溶化剤として特定の単体比率及び単体比率の特定の分布を有する共重合体（特定の平

均SP値とSP値分布を有する共重合体)を用いると、衝撃強度が著しく向上することが分かる。

【0124】

【発明の効果】本発明の難燃性ポリカーボネート系樹脂組成物は、長期間連続成形を行なってもモールドディゾットが著しく少なく、かつ難燃性、耐衝撃性、耐熱性、及び流動性が優れている。この樹脂組成物は、VT R、分電盤、テレビ、オーディオプレーヤー、コンデンサ、家庭用コンセント、ラジカセ、ビデオカセット、ビデオディスクプレーヤー、エアコンディショナー、加湿機、電気温風機械等の家電ハウジング、シャーシまたは部品、CD-ROMのメインフレーム(メカシャーシ)、プリンター、ファックス、PPC、CRT、ワープロ複写機、電子式金銭登録機、オフィスコンピュータシステム、フロッピーディスクドライブ、キーボード、タイパ、ECR、電卓、トナーカートリッジ、電話等のOA機器ハウジング、シャーシまたは部品、コネクタ、コイルボビン、スイッチ、リレー、リレーソケット、LED、バリコン、ACアダプター、FBT高圧ボビン、FBTケース、IFTコイルボビン、ジャック、ポリウムシャフト、モーター部品等の電子・電気材料、そして、インストルメントパネル、ラジエーターグリル、クラスター、スピーカーグリル、ルーバー、コンソールボックス、デフロスターガーニッシュ、オーナメント、ヒューズボックス、リレーケース、コネクタシフトテープ等の自動車材料等に好適であり、これら産業界に果たす役割は大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例11~13で用いられた相溶化剤〔アクリロニトリルスチレン共重合体(AS樹脂)〕のアクリロニトリルの組成分布を示した液体クロマトグラフィーの測定結果であり、各図中には、最小SP値、最大SP値、最も量の多い共重合体分子のSP値、最大のSP値と最小のSP値との間のSP値差(Δ SP値)及び平均SP値を、アイゾット衝撃強さ($\text{kg} \cdot \text{cm}/\text{cm}$)と共に示した。

【図1】

